

PCT/JP03/07614

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

16.06.03

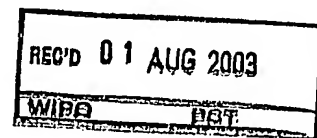
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月25日

出願番号
Application Number: 特願2002-340340
[ST. 10/C]: [JP2002-340340]

出願人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

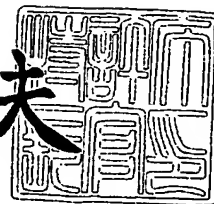


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3057236

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P140145
 【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
 【国際特許分類】 B01J 35/00
 C07C 67/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県相模原市相模大野 4 - 2 - 3 - 1 - 1 2 0 1

【氏名】 堂免 一成

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区豆口台 1 7 9 - 3

【氏名】 原 亨和

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代表者】 沖村 憲樹

【代理人】

【識別番号】 100110168

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮本 晴視

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066992

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規固体酸触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオンナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を $0.0001\text{M} \sim 1\text{M}$ に調整された無機酸あるいは有機酸により前記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離し、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に $0.0001\text{M} \sim 1\text{M}$ に調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られた Ti/Nb 原子比 z が $1 < z < 1.5$ の $\text{HTi}_x\text{Nb}_y\text{O}_5$ [x が $1.1 < x < 1.2$ であり、 y が $0.9 > y > 0.8$ である] で表される固体酸触媒。

【請求項2】 Ti/Nb 原子比 z が $1.2 < z < 1.4$ であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸触媒。

【請求項3】 有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項1または2に記載の固体酸触媒。

【請求項4】 凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積は原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の10倍以上で $60 \sim 150\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であることを特徴とする請求項1、2、または3に記載の固体酸触媒。

【請求項5】 請求項1、2、3または4の固体酸触媒からなるエステル脱水縮合触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ金属イオンを含むチタンニオブ酸層状金属酸化物アニオン

ナノシートを原料とし、該シートをプロトン交換体に変換し、プロトン交換体を有機アミンまたは有機アンモニウムカチオン交換すると共に、該層を剥離しコロイド溶液とし、次いで該コロイド溶液を調整されたプロトン酸により再凝集させてプロトン交換して得られたTi/Nbの比 z が $1.1 < z < 1.5$ の範囲である新規な固体酸触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

真に環境と調和した化学合成の実現は、エネルギー問題、環境問題の反省に立って21世紀の科学技術を構築する上で基本テーマである。炭素と炭素を結合させる有機反応の多くはルイス酸触媒により進行する。この様な中で、前記触媒の活性を維持しつつ、安全な溶媒である水中において固有の反応を特異的に進行させる酸触媒の設計、構築は前記テーマの実現に不可欠の要素である。前記テーマを考慮して様々なルイス酸触媒、ブレンステッド酸触媒、およびこれらの複合型触媒の開発研究に多くの研究者が携わり高活性な“スーパー酸触媒”の開発に努力が払われている。これらの開発により従来技術では困難であった、エステル脱水縮合、アミド脱水縮合などの触媒反応が実現している。

【0003】

【非特許文献1】 Ishihara, K; Hasegawa, A; Yamamoto, H. Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4077.

【非特許文献2】 日本化学会第81春季年会(2002)「講演予稿集I」社団法人日本化学会、平成14年3月11日発行、第165頁(3C5-31)

【非特許文献3】 第90回触媒討論会「討論会A予稿集」触媒学会、平成14年9月10日発行、第183頁(4E09)

【0004】

この様な中で、ゼオライト、ペルフルオロスルホン酸樹脂などの固体酸触媒は反応系からの回収、再利用が容易であることから酸触媒として注目されており、有機反応を有効に進行させる固体触媒としてポリスチレン樹脂にペンタフルオロフェニルビス(トリフルル)メタン($C_6F_5CHTf_2$)を担持させた“スー

パー酸触媒”が提案されている（前記非特許文献1）。

これに対し、本発明者らは固体酸触媒をポリアニオンナノシートから構築することを検討してきた。前記非特許文献2では、ポリアニオンナノシートを用い、自己組織化超分子の構築によりナノレベルで構造が制御され、液相エステル化反応をより特異的に制御できる固体酸触媒の設計することが試みられている。しかしながら、ここでは $Ti/Nb=1$ および $Ti/Nb=2$ の層状金属酸化物のシートを剥離・再凝集して得られた固体酸触媒が提案されているだけであり、 Ti/Nb の元素比と固体酸触媒活性、特に液相エステル化反応における活性については全く言及していない。また、前記非特許文献3では Ti/Nb の元素比と固体酸触媒活性について言及しているが、 $Ti/Nb=0.818$ と1より小さい値において活性であることを発表している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、アルカリ金属カチオンを層間に持つポリアニオンナノシート、特にチタン、ニオブ、アルカリ金属を含む層状金属酸化物から前記従来提案の固体酸触媒より活性で、高性能な固体酸触媒を提供することである。前記課題を解決するために、本発明者らは、 Ti/Nb の元素比と固体酸触媒活性について一層詳細に検討すべく、チタンおよびニオブの配合量を変えたチタン、ニオブ、アルカリ金属を含む層状金属酸化物を合成し、これを、プロトン交換、有機アミンまたは有機アンモニウムカチオン交換、層の剥離、酸を加えた二次元再凝集シートを作製し、前記二次元再凝集シートを用いて液相エステル化反応を試みるという多くの試行錯誤の実験をしたところ、 Ti/Nb 比 z が $1.1 < z < 1.5$ 、特に z が $1.2 < z < 1.4$ において極めて活性な固体酸触媒となることが確認され、前記課題を解決することが出来た。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオンナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を $0.0001M \sim 1M$ に調整された無機酸あるいは有機酸により前

記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離して、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に0.0001M~1Mに調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られたTi/Nb原子比 z が $1 < z < 1.5$ の $\text{HTi}_x\text{Nb}_y\text{O}_5$ [x が1.1 $< x < 1.2$ であり、 y が $0.9 > y > 0.8$ である]で表される固体酸触媒である。好ましくは、前記Ti/Nb原子比 z が $1.2 < z < 1.4$ であることを特徴とする前記固体酸触媒であり、より好ましくは、有機アミンまたは有機アンモニウムがエチルアミン、プロピルアミン、およびテトラブチルアンモニウムからなる群から選択されることを特徴とする前記各固体酸触媒であり、一層好ましくは、凝集チタンニオブ酸ナノシートの表面積は原料のカチオン交換性層状金属酸化物プロトン交換体の表面積の10倍以上で $60 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であることを特徴とする前記各固体酸触媒である。

【0007】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

- A. 本発明の固体酸触媒を合成する層状金属酸化物は、Ti、Nbイオン、アルカリ金属イオンの金属イオンの塩、酸化物、高分子等からなる前駆体を空气中 $500^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することにより合成される。
- B. 固体酸触媒の合成の工程を図1に示す。工程は、
1. 前記A. で得られた層状金属酸化物を0.0001M~1Mの無機酸あるいは有機酸の水溶液中で層間アルカリイオンをプロトンと交換する工程（図1の1.）、
 2. 前記層状金属酸化物プロトン交換体の層間に、前記層状金属酸化物プロトン交換体の物質量の10倍未満の有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンを挿入（図1の2. および3.）し、一旦カチオン交換性層状金属酸化物から前記有

機アミンまたは有機アンモニウムカチオン吸着したコロイドとして剥離し（図1の2. および3.）コロイド溶液を形成させる工程、および
3. 前記剥離したコロイド溶液に0.0001M~1Mの無機酸あるいは有機酸を加え吸着していた有機物カチオンをプロトンと交換すると共に、チタンニオブ酸ナノシートに凝集させる工程（図1の4.）、よりなる。

前記各工程は室温で進行させることが出来る。

【0008】

C. 前記固体酸触媒を合成するプロトン化工程において使用される酸としては、無機および有機の何れの酸も使用可能である。

D. 前記固体酸触媒の合成工程で用いられる有機アミンとしては、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、または有機アンモニウムとしては、テトラブチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン等の4級アルキルアンモニウムカチオンが使用される。

【0009】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、この例示により本発明が限定的に解釈されるものではない。

A. 固体酸触媒合成用の層状金属酸化物、合成された固体酸触媒のX線反射回折は、株式会社リガク社製の粉末X線回折装置を用いて測定した。

B. 合成された固体酸触媒の表面積は、COULTER社製の表面積測定器を用いて測定した。

【0010】

実施例1

物質質量比1.1:1.1:0.9で K_2CO_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 粉末を混合し、混合物を空气中800℃で12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ のX線反射回折を図2に示す。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ の粉末の表面積は $1\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによ

って層状金属酸化物プロトン交換体 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ 粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シートの凝集体が得られた。 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シート凝集体の表面積は $153m^2g^{-1}$ であった。

上記 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シート凝集体を150℃で1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール0.1molの混合溶液に添加し、70℃で6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を図3に示す。 $H_{1.1}Ti_{1.1}Nb_{0.9}O_5$ シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度は $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ の約1.1倍となっていることがわかった。

【0011】

実施例2

物質質量比1.15:1.15:0.85で K_2CO_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 粉末を混合し、混合物を空气中800℃で12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ のX線反射回折を図2に示す。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末の表面積は $1m^2g^{-1}$ であった。 $K_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $H_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末を得た。 $H_{1.15}Ti_{1.15}Nb_{0.85}O_5$ の粉末を得た。

85O5粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着したTi1.15Nb0.85O5シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。Ti1.15Nb0.85O5シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えるとTi1.15Nb0.85O5シートのコロイドは沈殿し、H1.15Ti1.15Nb0.85O5シートの凝集体が得られた。H1.15Ti1.15Nb0.85O5シート凝集体の表面積は143m²g⁻¹であった。

上記H1.15Ti1.15Nb0.85O5シート凝集体を150℃で1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下で酢酸を0.1molとエチルアルコールを0.1molの混合溶液に添加し、70℃で6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を図3に示す。H1.15Ti1.15Nb0.85O5シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度はH1.0Ti1.0Nb10O5の約1.3倍となっていることがわかった。

【0012】

実施例3

物質質量比1.2:1.2:0.8でK₂CO₃、TiO₂、Nb₂O₅粉末を混合し、混合物を空气中800℃で12時間焼成することによって層状金属酸化物K_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅の粉末を得た。K_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅のX線反射回折を図1に示す。K_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅の粉末の表面積は1m²g⁻¹であった。K_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅の粉末を得た。H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O₅粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液の

pHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt.%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を300rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ -シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ シートの凝集体が得られた。 $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ シート凝集体の表面積は $110\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。

上記 $H_{1.2}Ti_{1.2}Nb_{0.8}O_5$ シート凝集体を150℃で1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール0.1molの混合溶液に添加し、70℃で6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を図2に示す。

【0013】

比較例1

物質量比1.0:1.0:1.0で K_2CO_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 粉末を混合し、混合物を空气中800℃で12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ のX線反射回折を図2に示す。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ の粉末の表面積は $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。 $K_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ の粉末を得た。 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}O_5$ 粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt.%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt.%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.0}Nb_{1.0}$

。005シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.0}Nb_{1.0}$ 005シートのコロイド水溶液30mLに0.1M硝酸水溶液20mLを加えると $Ti_{1.0}Nb_{1.0}$ 005シートのコロイドは沈殿し、 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}$ 005シートの凝集体が得られた。 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}$ 005シート凝集体の表面積は $143\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。

上記 $H_{1.0}Ti_{1.0}Nb_{1.0}$ 005シート凝集体を 150°C で1時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸0.1molとエチルアルコール0.1molの混合溶液に添加し、 70°C で6時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6時間の反応で生成する酢酸エチルの量を図3に示す。

【0014】

比較例2

物質質量比1.25:1.25:0.75で K_2CO_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 粉末を混合し、混合物を空气中 800°C で12時間焼成することによって層状金属酸化物 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末を得た。 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ のX線反射回折を図1に示す。全域にわたっての $K_3Ti_5NbO_{14}$ に由来する不純物のピークが大きくなる一方、 $KTiNbO_5$ のピークが小さくなっていることが確認された。 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末の表面積は $1\text{m}^2\text{g}^{-1}$ であった。 $K_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ 粉末2gを1M硝酸水溶液200mLに分散し14日間浸透させた後、ろ過することによって層状金属酸化物プロトン交換体 $H_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ の粉末を得た。 $H_{1.25}Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ 粉末2gを150mLの蒸留水に分散し、これに15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を加えて水溶液のpHを8~11にし、攪拌した。攪拌の間、15wt%水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液を添加することによって水溶液のpHを8~11に維持した。24時間の攪拌の後、白色の懸濁液を得た。この懸濁液を3000rpmで10分間遠心分離を行い、テトラブチルアンモニウムカチオンが吸着した $Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ シートのコロイド水溶液を上澄みとして分離した。 $Ti_{1.25}Nb_{0.75}O_5$ シートのコロイド水

溶液 30 mL に 0.1 M 硝酸水溶液 20 mL を加えると $\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_5$ シートのコロイドは沈殿し、 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_5$ シートの凝集体が得られた。 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_5$ シート凝集体の表面積は $110\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ であった。

上記 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_5$ シート凝集体を 150°C で 1 時間真空排気した後、アルゴン雰囲気下の酢酸 0.1 mol とエチルアルコール 0.1 mol の混合溶液に添加し、 70°C で 6 時間攪拌し、反応後に酸触媒反応によって生成する酢酸エチルの生成量をガスクロマトグラフで調べた。6 時間の反応で生成する酢酸エチルの量を図 2 に示す。 $\text{H}_{1.25}\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_5$ シートの凝集体における酢酸エチルの生成速度は $\text{H}_{1.0}\text{Ti}_{1.0}\text{Nb}_{1.0}\text{O}_5$ とより低いことが確認された。明らかに原料中に生じた不純物相 $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ が酸触媒能を低下させていることがわかった。

【0015】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によりチタンニオブ酸ナノシート凝集体に含まれる Ti/Nb 原子比 z 、および Ti 数を制御することに脱水反応の触媒として実用可能な固体酸触媒を提供できたという優れた効果がもたらされる。

また、これらは、ポリアニオンナノシートを異種の金属イオンあるいはカチオン性錯体で修飾することによって、容易に触媒の多機能化を設計できるという、発展性のある基本材料としても有用である。

【図面の簡単な説明】

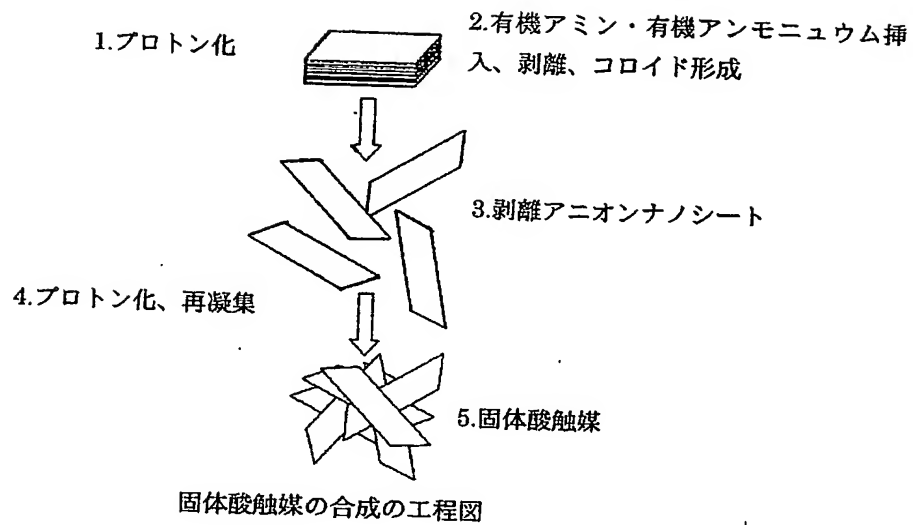
【図 1】 固体酸触媒の合成の工程図

【図 2】 実施例 1、2、比較例 1 および 2 の固体酸触媒合成用の層状金属酸化物、合成された固体酸触媒の X 線反射回折

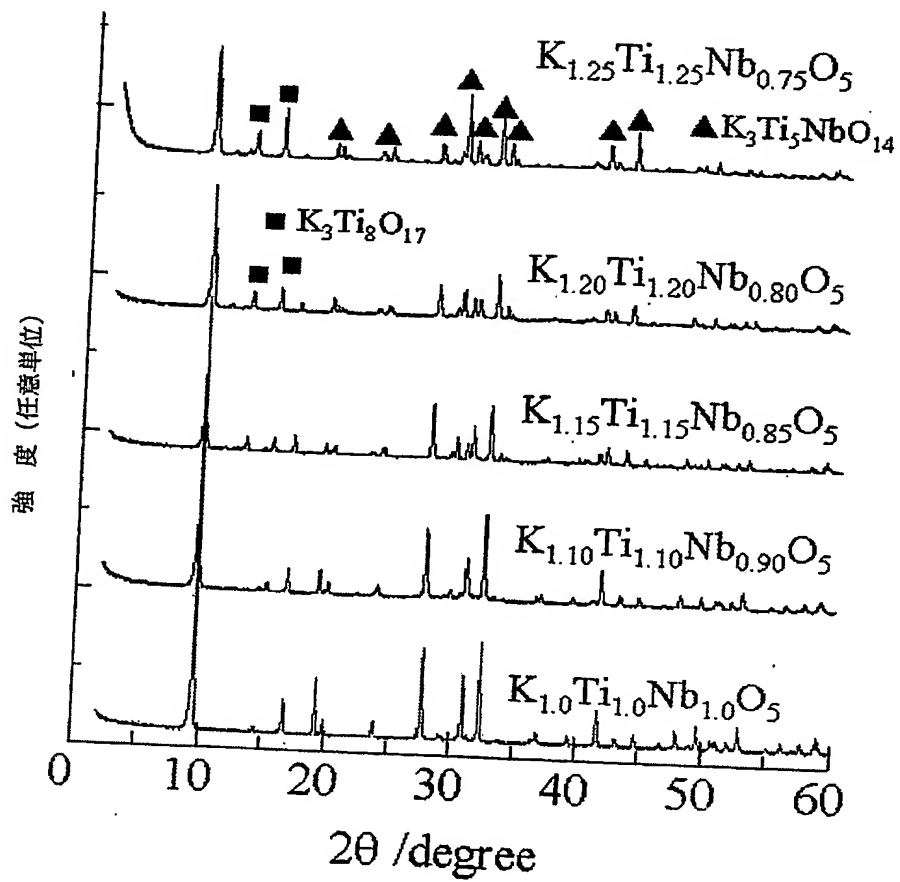
【図 3】 実施例 1、2、比較例 1 および 2 で合成された固体酸触媒をエステル化脱水触媒として用い 6 時間反応させた時に触媒活性と触媒組成中の Ti 数との関連を示す

【書類名】 図面

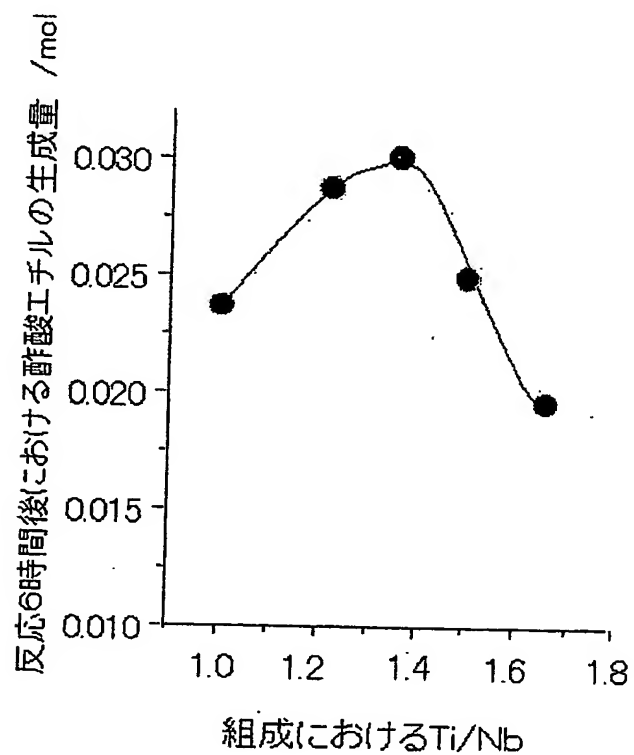
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高活性な固体酸触媒の提供

【解決手段】 アルカリ金属カチオンを挟んでチタンニオブ酸の層状金属酸化物層からなるポリアニオンナノシートが規則正しく積層しているカチオン交換性層状金属酸化物を $0.0001\text{M} \sim 1\text{M}$ に調整された無機酸あるいは有機酸により前記アルカリ金属カチオンをプロトン交換し、次いで前記プロトン交換体の層間に有機アミン及び有機アンモニウムからなる群から選択されるカチオンを挿入し積層している各層を一旦剥離し、前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンが吸着した金属酸化物シートのコロイド水溶液を得、次いで前記コロイド水溶液に $0.0001\text{M} \sim 1\text{M}$ に調整された無機酸あるいは有機酸を加え前記有機アミンまたは有機アンモニウムカチオンをプロトン交換すると共にチタンニオブ酸ナノシートに凝集させることによって得られた Ti/Nb 原子比 z が $1 < z < 1.5$ の $\text{HTi}_x\text{Nb}_y\text{O}_5$ [x が $1.1 < x < 1.2$ であり、 y が $0.9 > y > 0.8$ である] で表される固体酸触媒

【選択図】 図1

特願 2002-340340

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-340340
受付番号	50201772228
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年11月25日

次頁無

出証特 2003-3057236

特願 2002-340340

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏名

科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.